Ueber

einige 1,4-Naphtalynderivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen phil. Facultät der Universität Basel

vorgelegt von

J. Weissberg

aus Odessa

Karlsruhe.

Druck der Aktiengesellschaft „Badenia".

1895.

Seinem hochverehrten Lehrer

Professor

Dr. P. Friedlaender

aus

Dankbarkeit und Verehrung

gewidmet

vom Verfasser.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. P. Friedlaender im chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Karlsruhe ausgeführt.

Getragen von dem Bewusstsein obiger wohlwollender Anregung, sowie der freundlichen Unterstützung und Belehrung, die mir seitens meines hochverehrten Lehrers hierbei zu Teil wurde, kann ich nicht umhin, auch an dieser Stelle Desselben in Innigkeit und aufrichtiger Dankbarkeit zu gedenken.

Gleichzeitig möge es mir vergönnt sein, Herrn Geheimen Hofrath Professor Dr. C. Engler, Herrn Professor Dr. E. Dieckhoff, sowie Herrn Dr. Kamps für die mir während meiner Studienzeit an der Technischen Hochschule stets bereitwilligst erwiesenen lehrreichen Winke hiermit herzlichst zu danken.

Inhaltsverzeichniss.

Seite

Einleitung 9

Experimenteller Teil 13

Darstellung des Ausgangsmaterials aus α-Naphtylamin . . . 13

1,4 Nitronaphtonitril 14

Versuche der Darstellung der 1,4 Nitronaphtoësäure 16

1,4 Nitronaphtoëamid 18

1,4 Amidonaphtonitril 20

Salze der Base 22

Die Acetylverbindung 22

1,4 Amidonaphtoësäure 23

Salze der 1,4 Amidonaphtoësäure 25

1,4 Amidonaphtoëamid 26

1,4 Chlornaphtonitril 27

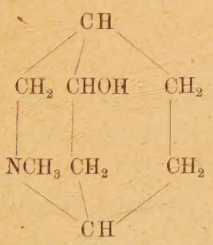
1,4 Chlornaphtoësäure 29

Salze der 1,4 Chlornaphtoësäure 30

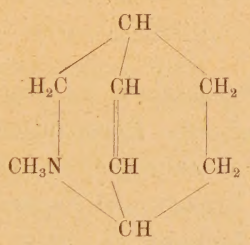
Versuche der Ueberführung der 1.4 Chlornaphtoësäure in Amidonaphtoësäure 31

Einleitung.

Die in den Berichten erschienene Arbeit von Merling[1]) enthält eine ganze Reihe von Experimenten, die ihn auf die folgende Constitution des Tropins und Tropidins führten.



Tropin.

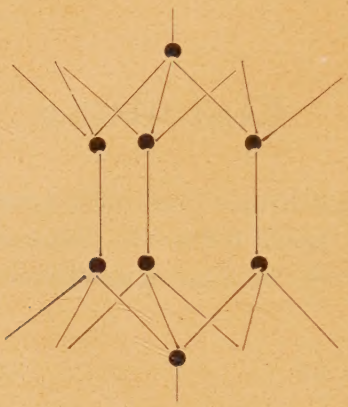


Tropidin.

Es fällt sofort bei der Betrachtung dieses Molecüls auf, dass 8 Kohlenstoffatome zu einem merkwürdigen Ringsystem ohne jede Spannung vereinigt werden können. Dieses Molecül würde ein räumliches Gebilde darstellen, das man sich auch als eine Para-anhydrobindung eines hydrirten Benzolkerns vorstellen kann, da nach der einen der beiden für den hydrirten Benzol-

[1]) D. B. 24 5108, 25, 1391.

kern, nach der Annahme von Sachse[1]) möglichen Formeln, eine Anhydrobindung der in der Parastellung stehenden Kohlenstoffatome durch Vermittlung von zwei anderen möglich ist.



Synthetisch zu einem Körper von der eben besprochenen Konstitution zu gelangen, der nach den bisher aufgestellten Theorien über die Konstitution des Benzols und Naphtalins durchaus möglich ist, war die Aufgabe, zu deren Lösung ich, auf Anregung und unter der Leitung meines hochverehrten Lehrers, des Herrn Prof. Dr. Friedländer, strebte.

Ich wählte zum Ausgangsmaterial ein Naphtalinderivat, weil die Hydrirung der Naphtalinderivate viel leichter als die der Benzolderivate ist und ausserdem die ersteren nach Bamberger im hydrirten Zustande nichts anderes als eine Combination von einem hydrirten und unhydrirten Benzolkern sind. Leider musste ich einstweilen meine Arbeit mit der Darstellung der 1,4

[1]) Zeitschrift für physikalische Chemie 1892 II. B.

Amidonaphtoësäure beschliessen, weil ich bei der Beschaffung dieser Säure auf unerwartete Schwierigkeiten stiess. Der am nächsten liegende Weg zu ihrer Darstellung — die Nitrirung von Naphtoësäure und Reduktion — führte hier nicht zum Ziel, weil die Nitrogruppe in die Stellung 5 und 8 tritt. Ich war deshalb auf einen Umweg angewiesen und wählte das 1,4 Nitronaphtylamin als Ausgangsprodukt, welches sich nach der Sandmeyer'schen Reaction leicht in das bisher noch nicht bekannte Nitronaphtonitril überführen lässt. Ich erwartete dasselbe durch Verseifung leicht in 1,4 Nitronaphtoësäure überführen zu können; auffallenderweise jedoch ist die Verbindung sowohl gegen starke Säuren als auch gegen starke Alkalien ungemein beständig und wird erst bei sehr energischer Einwirkung verändert, doch nicht im erwünschten Sinn.

Es gelang mir zwar nach der Methode von Radziszewski [1]) durch Einwirkung von H_2O_2 und Alkali das entsprechende Säureamid darzustellen; doch zeigte sich auch dieses gegen Alkalien und Säuren (auch HNO_2) vollständig widerstandsfähig. Ich versuchte nun zunächst das Nitronitril zu reduciren und dann aus diesem direkt zur Amidonaphtoësäure zu gelangen. Die Darstellung des Amidonaphtonitrils bietet keine Schwierigkeiten, grössere aber die Verseifung. Bei der Einwirkung von Säuren entsteht ausschliesslich Naphtylamin, und auch Alkalien wirken erst bei einer Temperatur ein, bei welcher die sich bildende Amidonaphtoësäure bereits zum grossen Teil in Naphtylamin und Kohlensäure zerfällt. Immerhin gelang es mir auf

[1]) B. 18. 355.

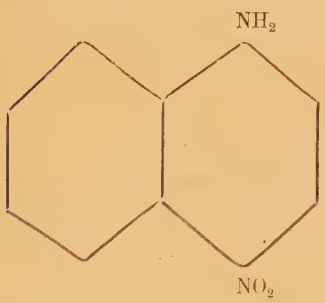
diesem Wege eine genügende Quantität darzustellen um die Eigenschaften und die Zusammensetzung derselben (durch Analyse) konstatiren zu können. Ein Versuch, aus dem leicht darstellbaren Amidonaphtoëamid zur Säure zu gelangen, ergab ebenfalls kein besseres Resultat.

Die Amidonaphtoësäure selbst unterscheidet sich von der Paraamidobenzoësäure in erster Linie durch ihre auffallende Unbeständigkeit, indem sie in schwachsalzsaurer Lösung schon bei gelindem Erwärmen CO_2 verliert und in α-Naphtylamin übergeht. Beständiger ist sie in alkalischer Lösung, in welcher sie auch von Natriumamalgam anscheinend angegriffen wird. Bei der kleinen Menge des mir zur Verfügung gestellten Materiales konnte ich jedoch nur konstatiren, dass hierbei ein sauer reagirender Körper entsteht, welcher vielleicht das gesuchte innere Anhydrid der hydrirten Amidonaphtoësäure darstellt.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Ausgangsmaterials aus α-Naphtylamin.

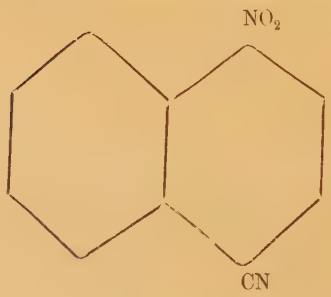
1,4 Nitronaphtylamin.



Das als Ausgangsmaterial in der Folge benutzte 1,4-Nitronaphtylamin ist bisher wohl wesentlich durch Nitriren von Acetnaphtalid dargestellt worden. Indessen bilden sich hier bekanntlich 2 isomere Nitroverbindungen, deren Trennung auch nach den Angaben von Lellmann recht unbequem ist. In überwiegender Menge bildet sich dagegen die 1,4 Verbindung nach einem Patent von Lange beim Nitriren von Naphtyloxaminsäure. Ueber diese Säure liegen nun allerdings nur sehr

alte Angaben von Ballo vor, welcher sie durch Einwirkung von Oxaläther auf Naphtylamin darstellte. Diese Säure lässt sich indessen nach Versuchen des Herrn Spielvogel im hiesigen Laboratorium viel bequemer durch direktes Erhitzen von Oxalsäure mit Naphtylamin erhalten und kann durch Umkrystallisiren ihres Natronsalzes gereinigt und von Naphtylamin befreit werden. Die Nitrirung der Säure wurde nach den Angaben von Lange mit verdünnter Salpetersäure $\left(\begin{smallmatrix} H_2O \\ 1:5 \end{smallmatrix}\ \begin{smallmatrix} HNO_3 \end{smallmatrix}\right)$ ausgeführt und die entstehende Nitrosäure durch Erhitzen der ammoniakalischen Lösung mit wenig Natronlauge verseift. Das so dargestellte 1,4 Nitronaphtylamin wurde nachher aus Alkohol umkrystallisirt und zeigte dann den angegebenen Schmelzpunkt 190° C.

1,4 Nitronaphtonitril.



19 Gr. fein pulverisirten, mit 21 Gr. conc. Salzsäure in das entsprechende Salz durch Verreiben verwandelten 1,4 Nitronaphtylamins wurde in einem Kolben mit 500

Gramm Wasser übergossen und geschüttelt. Das Salz dissociirt dabei, worauf sich das Amin in sehr fein verteiltem Zustand ausscheidet. Die feine Verteilung, die für vollständige Diazotirung notwendig ist, erhält man auch durch Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser. Zu dieser Mischung wurden nun 7 Gramm $NaNO_2$, in 30 Gr. Wasser gelöst, zugesetzt. Zur Vervollständigung der Diazotirung muss man den Kolbeninhalt unter häufigem Schütteln noch etwa eine Stunde lang in der Kälte stehen lassen.

Unterdessen wurde in einem doppelt so grossen Kolben Cuprocyankaliumlösung durch Eintragen von 28 Gr. 90 % Cyankalium in die fast siedende Lösung von 25 Gr. Kupfersulfat in 150 Gr. Wasser dargestellt. Die Diazolösung wurde nun in kleinen Portionen in die fortwährend in Bewegung gehaltene Cuprocyankaliumlösung hinein gebracht. Unter stürmischer Stickstoffentwicklung schied sich das Nitril als poröser hellbrauner Niederschlag ab. Die Zersetzung vollzieht sich vollständig schon in der Kälte, und es ist durchaus nicht empfehlenswerth, hier zu erwärmen, da dadurch die Ausbeute vermindert wird und das Reactionsprodukt weniger rein ausfällt. Der Rückstand wurde hierauf aus Essigsäure umkrystallisirt und die weitere Reinigung durch Umkrystallisiren aus Alkohol bewirkt. Auf diese Weise erhielt ich einen in gelben Nadeln krystallisirenden Körper von Sm. P. 119°.

Den eben beschriebenen Körper durch Umkrystallisiren reiner zu erhalten, ist schwierig, gelingt aber leicht durch Ueberdestilliren desselben mit Wasserdampf

(am besten überhitzten), mit welchem die Verbindung zwar schwer, aber ohne Zersetzung flüchtig ist. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol stellte nun das Nitril weisse Nadeln vom Sm. P. 133° dar.

Die ausgeführte Analyse hat folgende Resultate gegeben:

C und H Bestimmung.

Verbrannte Substanzmenge: 0,2565 Gr.

Erhalten: CO^2 = 0,6259 Gr,
entsprechend C = 0,1707 Gr. =
= = 66,55 %,
berechnet 66,67 %.

Erhalten: H_2O = 0,0693 Gr.,
entsprechend: 0,0077 Gr. H =
= 3,00 %,
berechnet: 3,03 %.

Der Körper besitzt keinen besonderen Geruch, ist unlöslich in kaltem Wasser, etwas in heissem, gut in kaltem Benzol, 50 % Essigsäure und Alkohol. Die Lösungsfähigkeit der beiden letzteren steigt mit der Temperatur, besonders beim Alkohol, was diesen sowohl als die Essigsäure zu seinen besten Krystallisationsmitteln macht. Gegen Licht und atmosphärische Luft ist er beständig.

Versuche der Darstellung der 1,4 Nitronaphtoësäure.

Zur Gewinnung der 1,4 Nitronaphtoësäure stellte ich folgende Versuche an.

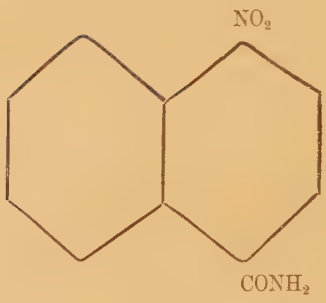
1. Mit Alkalien.

1 Gramm der Substanz $\left(C_{10}H_6 < \begin{matrix} NO_2 \\ CN \end{matrix}\right)$ wurde mit verdünnter Natronlauge in mit einem Rückflusskühler versehenen Kolben 3 Stunden lang erwärmt. Die Substanz blieb dabei unverändert. Ein kleiner Teil derselben löste sich jedoch beim vierstündigen Kochen mit conc. Natronlauge. Beim Behandeln der alkalischen Lösung mit Säuren schied sich ein geringer Niederschlag aus, der sich aber nicht als die gesuchte Säure erwiesen hatte, vielmehr als verschiedene Zersetzungsprodukte des Nitrils. Beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge findet Verharzung, vermuthlich unter Reduktion, statt.

2. Versuche mit Säuren.

1 Gramm Substanz wurde mit einem Gemisch von gleichen Volumen reiner conc. Schwefelsäure und Wasser 3 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Da dieser Versuch zu keinen Resultaten führte, wurde die Substanz in Eisessig aufgelöst und dann wiederum mit dem oben erwähnten Gemisch erhitzt. Nach 3stündigem Kochen trat ebenfalls keine Verseifung ein. Auch langes Erhitzen mit Alkohol und Schwefelsäure ergab kein positives Resultat. Die Versuche mit Säuren wurden noch in mannigfacher Weise modificirt, aber immer ohne Erfolg. Da ich erwartete, dass das Säureamid leichter darzustellen und leichter zu verseifen sein wird, so versuchte ich dasselbe nach dem Verfahren von Radziszewski zu erhalten.

1,4 Nitronaphtoëamid.



Zu einer alkoholischen Lösung des 1,4 Nitronaphtonitrils, die mit sehr wenig Kalilauge versetzt ist, wurde eine berechnete Menge von 3% H_2O_2 zugesetzt. Die Masse ging unter molecularer Sauerstoffentwicklung bei einer Temperatur von etwa 40° fast quantitativ in das 1,4 Nitronaphtoëamid über. Beim heftigen Schütteln war die Reaction in einigen Minuten fertig. Die alkalische Flüssigkeit wurde darauf mit Essigsäure abgestumpft, mit Wasser vermischt und so lange erwärmt, bis alles in Lösung ging. Beim langsamen Erkaltenlassen krystallisirte ein Körper in schönen gelben Nadeln aus, der bei 218° schmilzt. Die ausgeführten Analysen haben folgende Resultate ergeben.

1. C und H Bestimmung.

Verbrannte Substanzmenge: 0,1840 Gr.

a. Erhalten: CO_2 = 0,4117 Gr.,
entsprechend = 0,1123 Gr. C =
= 61,03 % C.

b. Erhalten: H_2O = 0,0650 Gr.
entsprechend = 0,00722 ··· H =
= 3,9 %,
berechnet: C = 61,11 %
H = 3,7 %.

2. N-Bestimmung.

Verbrannte Substanzmenge: 0,318.

Erhalten: 36 ccm N bei 15° C. und 758 mm Druck; also

$$P = \frac{36\ (758 - 12{,}699) \cdot 0{,}0012562}{760\ (1 + 0{,}00367 \cdot 15)} =$$

= 0,04217 Gr. N = 13,3 %
berechnet 12,9 %.

Die Entstehung des 1,4 Nitronaphtoëamids kann also durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:

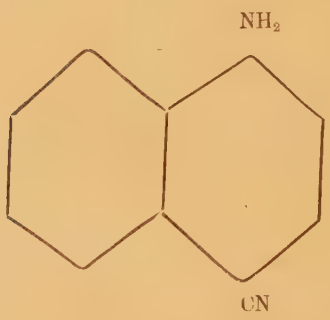
$$C_{10}H_6 \begin{cases} NO_2 \\ CN \end{cases} + 2\,H_2O_2 = C_{10}H_6 \begin{cases} NO_2 \\ CONH_2 \end{cases} + O_2 + H_2O$$

Der auf die vorher beschriebene Weise dargestellte Körper ist geruchlos, löst sich etwas in heissem Wasser, leicht in kaltem Alkohol, Essigsäure, Aether, Benzol und Chloroform. Beim absoluten sowohl als beim verdünnten Alkohol, ebenso bei der Essigsäure steigt die Lösungsfähigkeit mit der Temperatur.

Gegen verseifende Mittel ist auch das Säureamid gegen Erwarten sehr beständig. Die Versuche, die zum Zwecke der Verseifung des Nitrils angestellt wurden, wurden auch hier wiederholt, führten aber, ebenso wie dort, zu keinen günstigen Resultaten. Auch

beim Eintragen einer wässerigen Natriumnitritlösung in die Lösung der Substanz in Eisessig gelang es nicht, das Säureamid in die Säure überzuführen. Da nun die Verseifung des Nitroamids sowie des Nitronitrils nicht gelingen wollte, führte ich das letztere durch Reduction in Amidonaphtonitril über.

1,4 Amidonaphtonitril.



Zur Darstellung dieser Verbindung aus dem Nitronaphtonitril sind verschiedene Reductionsmittel zulässig.

Da nach dem Verhalten der Nitronitrile der Benzolreihe die Gefahr vorlag, dass durch Einwirkung von stark sauren Reductionsmitteln eine partielle Verseifung der Cyangruppe eintreten könnte, versuchte ich zunächst Eisen und Essigsäure als Reductionsmittel zu verwenden, von welchem allerdings Nitronaphtonitril leicht angegriffen und glatt reducirt wird. Doch bietet die Entfernung des Fe_2O_3 Unbequemlichkeiten, wesshalb ich

die Anwendung von Zinnchlorür vorzog, nachdem es sich gezeigt hatte, dass die Verbindung gegen heisse Salzsäure beständig ist. Nach verschiedenen Versuchen verfuhr ich eigentlich in folgender Weise.

In eine klare, etwas erwärmte, stark salzsaure Zinnchlorürlösung trug ich portionsweise das Nitril ein. Dabei geht dasselbe unter starker Erwärmung in Lösung. Sobald scheidet sich ein Zinndoppelsalz in weissen Nadeln aus, welches man durch Zusatz von wenig Alkohol in der Wärme leicht in Lösung bringen kann. Versetzt man die Lösung mit einem grossen Ueberschuss von rauchender Salzsäure, so erstarrt sie nach kurzer Zeit zu einem Brei von weissen Krystallen des salzsauren Salzes, während alles Zinn in Lösung bleibt.

Das abfiltrirte und mit Salzsäure gewaschene Salz ist für die weitere Verarbeitung rein genug. Durch Zusatz eines Alkali wird daraus die Base in Freiheit gesetzt, die am besten zur völligen Reinigung aus heissem Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt werden kann.

Sie bildet dann weisse Nädelchen von Sm. P. 174° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

1. C und H Bestimmung.

Verbrannte Substanzmenge:		0,1244
Erhalten	CO_2	= 0,3597 Gr.,
entsprechend		= 0,09809 Gr. C.
		78,87 %
berechnet		= 78,57 %.

Erhalten H_2O = 0,0357 Gr.,
entsprechend = 0,00966 .. Gr. H,
= 3,19 %,
berechnet 3,21 %.

2. N-Bestimmung.

Verbrannte Substanzmenge: 0,105 Gr.

Erhalten: 15 ccm N bei 17° C. und 750 mm. Druck.

$$P = \frac{15\ (750-14{,}42)\ .\ 0{,}0012562}{760\ (1 + 0{,}00367\ .\ 17)} =$$

= 0,01717 Gr. N = 16,35 % N
berechnet 16,61 %.

Die Verbindung besitzt keinen besonderen Geruch, ist in Wasser schwer löslich, leichter in Aether, Essigsäure, Benzol, Ligroin, gut in Alkohol, Eisessig und Chloroform, noch besser in heissem Alkohol und Essigsäure.

Salze der Base.

Von Salzen erwähne ich das salzsaure Salz, welches in Wasser ziemlich schwer, in überschüssiger Salzsäure fast unlöslich ist. Mit Zinnchlorür bildet es ein gut krystallisirendes Doppelsalz. Das Schwefelsäuresalz ist in Wasser fast unlöslich, löslich in Essigsäure und Alkohol.

Die Acetylverbindung.

$$C_{10}H_6 \begin{matrix} NH.COCH_3 \\ CN \end{matrix}$$

Sie wurde in bekannter Weise durch Erwärmen der Base mit Essigsäureanhydrid und Entfernen des letzteren

mit Alkohol etc., oder durch Erwärmen des Salzsäuresalzes mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat dargestellt. Sie ist unlöslich in Wasser, krystallisirt aus Eisessig oder Alkohol in bräunlichweissen Nadeln, welche bei 189,5° schmelzen und bei der Analyse folgende Zahlen gaben.

N-Bestimmung.

Verbrannte Substanzmenge: 0,1527 Gr.

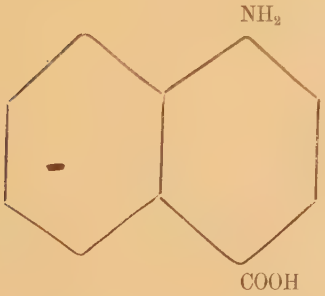
Erhalten 17 ccm. N bei 17° C. und 770 mm. Druck.

$$P = \frac{17\ (770 - 14{,}42)}{760\ (1 + 0{,}00367 \cdot 17)} \cdot 0{,}0012562$$

$$= 0{,}01993 \text{ Gr.} = 13{,}05\ \%\ \text{N}$$

berechnet 13,33 %.

1,4 Amidonaphtoësäure.



Bei den Versuchen zur Verseifung des Amidonaphtonitrils stiess ich auf die bereits erwähnten Schwierigkeiten. Die Einwirkung von Säuren ist ausgeschlossen

wegen der Empfindlichkeit der entsprechenden Amidonaphtoësäure gegen Mineralsäuren. Wässriges und alkoholisches Natrium sind beim längeren Kochen nahezu ohne Einwirkung. Erst beim Erhitzen mit alkoholischem Natrium (1 Gr. Substanz + 10 ccm. 10 % alkoholischer Natriummethylatlösung) im Rohr bei 140° C. findet nach 4 Stunden eine Verseifung statt; gleichzeitig bildet sich indessen eine sehr beträchtliche Menge α-Naphtylamin, von welcher das Reactionsprodukt in folgender Weise getrennt wurde. Der Röhreninhalt wird nach dem Verdünnen mit Wasser und Verjagen des Alkohols abfiltrirt und mit Aether extrahirt. Aus der alkalischen Lösung fällt dann auf Zusatz von Essigsäure 1,4 Amidonaphtoësäure als krystallinischer röthlicher Niederschlag aus und kann dann durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden. Man erhält so röthlich gefärbte Nädelchen, welche bei 177° schmelzen und bei der Analyse folgende Zahlen gaben.

1. C und H Bestimmung.

Verbrannte Substanzmenge: 0,1456 Gr.

Erhalten: CO_2 = 0,3775 Gr.,
entsprechend: 0,10295 Gr. C =
= 70,71 % C,
berechnet: 70,59 %.

Erhalten: H_2O = 0,0645 Gr.,
entsprechend: 0,007166 Gr. H =
= 4,92 % H
berechnet 4,82 %

2. N-Bestimmung.

Verbrannte Substanzmenge: 0,150 Gr.

Erhalten: 10 ccm. N bei 21° C. und 752 mm. Druck, also:

$$P = \frac{10\ (752 - 18)\ .\ 0{,}0012562}{760\ (1 + 0{,}00367\ .\ 21)} =$$

$$= 0{,}01126 \text{ Gr. N} = 7{,}5\ \%\ \text{N},$$

berechnet 7,4 %.

Die 1,4 Amidonaphtoësäure löst sich sowohl in Alkalien wie in verdünnten Mineralsäuren in der Kälte ohne Veränderung. Beim Erwärmen der sauren Lösung bildet sich unter CO_2-Abspaltung Naphtylamin. Die Säure ist schwer löslich in Wasser, ebenso in Aether, leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Essigsäure.

Salze der 1,4 Amidonaphtoësäure.

Die Alkalisalze sind weisse, in Wasser leichtlösliche Verbindungen. Das Ammoniaksalz ist nur in Lösung beständig: es verliert beim Verdunsten Ammoniak und geht in die Säure über.

Das Bariumsalz ist weiss, flockig und in Wasser löslich. Das Bleisalz stellt weisse Flocken dar, die in Wasser schwer löslich sind, sie lösen sich aber leichter in heisser Essigsäure.

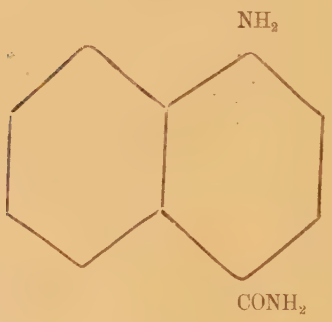
Das Silberzalz ist eine weisse, in Wasser schwer lösliche, flockige Masse, die sich beim Erwärmen bräunt.

Das Kupfersalz bildet graugrüne Flocken, die in Wasser unlöslich sind, sich aber in Ammoniak lösen.

Da es bei der vorher beschriebenen Darstellung nicht möglich war, grössere Quantitäten der Säure zu

erhalten, so versuchte ich das Amidonaphtoëamid darzustellen, um dasselbe nachher in die entsprechende Säure zu verwandeln.

1,4 Amidonaphtoëamid.



1,4 Nitronaphtoëamid vom Sm. P. 218° C. wurde in eine etwas erwärmte salzsaure Lösung von Zinnchlorür eingetragen. Zuerst löste es sich auf und fällt sofort als Zinnchlorürdoppelsalz aus. Nun wird das abfiltrirte und mit conc. Salzsäure gewaschene Salz in heissem Wasser gelöst, das Zinn als Schwefelzinn gefällt, heiss abfiltrirt, aus dem Filtrat die freie Base durch Versetzen mit Natronlauge ausgeschieden und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Dieselbe stellt dann weisse Nadeln, die zwischen 160° — 170° sich zersetzen und bei 175° endlich schmelzen, dar.

N-Bestimmung.

Verbrannte Substanzmenge: 0,174 Gr.

Erhalten: 23 ccm N bei 18° C und 765 mm. Druck, also:

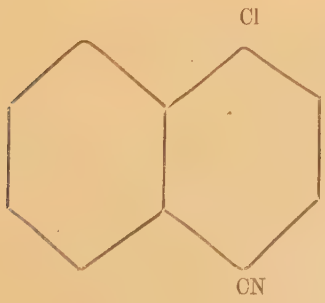
$$P = \frac{23\ (765-15)\ .\ 0{,}0012562}{760\ (1+0{,}00367.18)} =$$

$$= 0{,}267 \text{ Gr. N} = 15{,}34\ \%\ \text{N}$$

berechnet $15{,}05\ \%$.

Die Base besitzt keinen besondern Geruch, ist löslich in heissem Wasser, in Alkohol und Ligroin, schwer löslich in Aether, in kaltem Benzol, in welchem sie sich beim Erhitzen mehr löst und nachher beim Erkalten in weissen Nadeln krystallisirt. Beim Verseifen mit Säuren geht sie in Naphtylamin über. Von den Alkalien wirkt nur alkoholisches Kali beim Erhitzen im Einschlussrohr. Da aber auch hier die erhaltene Ausbeute nicht grösser, als im vorigen Falle war, so versuchte ich, aus dem Amidonaphtonitril das Chlornaphtonitril zu erhalten, aus diesem die Chlornaphtoësäure, und aus dieser weiter die Amidonaphtoësäure darzustellen.

1,4 Chlornaphtonitril.



16 Gramm feinpulverisirten, mit Wasser vermischten 1,4 Amidonaphtonitrils wurden mit überschüssiger Salzsäure versetzt und zu diesem eine Lösung von 7 Gramm Natriumnitrit in 30 Gramm Wasser hinzugesetzt.

Die Diazotirung geht bei Zimmertemperatur vor sich. Die Diazolösung wurde darauf in kleinen Portionen in die fortwährend in Bewegung gehaltene salzsaure Kupferchlorürlösung hinzugebracht. Unter stürmischer N-Entwicklung schied sich das Chlornaphtonitril als poröse gelbe Masse ab. Das Ganze wurde nacher mit Wasserdampf destillirt, das Destillat abfiltrirt und das Chlornaphtonitril aus Alkohol umkrystallisirt. Es stellte dann lange weisse Nadeln vom Sm. P. 110°, die leicht sublimiren, dar.

Die Chlorbestimmung ergab folgende Zahlen.

Angewandte Substanzmenge: 0,1875 Gr.

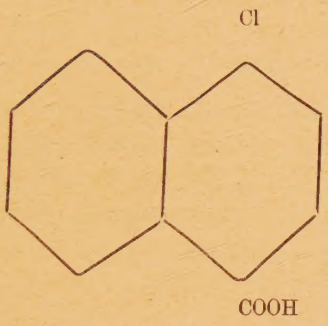
Erhalten: Ag Cl = 0,1430,

entsprechend Cl = 0,353782 Gr. = 18,8%,

berechnet 18,9 %.

Die Verbindung löst sich leicht in Aether und scheidet sich nach dem Verdunsten desselben in weissen Nadeln aus. In Benzol (leichter in heissem), Alkohol, Chloroform und Eisessig ist sie ebenfalls löslich und krystallisirt aus ihnen in schönen, weissen Nadeln. Sie ist noch etwas löslich in heissem Wasser. Durch Kochen mit Schwefelsäure wird sie verseift.

1,4 Chlornaphtoësäure.



3 Gr. Chlornaphtonitril wurden mit einem Gemisch von 1 Vol. Schwefelsäure und 2 Vol. 50 % Essigsäure 5 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, darauf mit Ammoniak neutralisirt, abfiltrirt und aus dem ammoniakalischen Filtrat durch Versetzen mit Essigsäure die Chlornaphtoësäure abgeschieden, abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt. Sie stellte weisse Nadeln vom Sm. P. 210° dar

Die Analysen ergaben folgende Zahlen.

Chlorbestimmung.

Angewandte Substanzmenge: 0,212 Gr.

Erhalten: Ag Cl = 0,1460 Gr.,
entsprechend: 0,03613 Gr. Cl = 17,04 %,
berechnet 17,16 %.

C und H Bestimmung.

Angewandte Substanzmenge: 0,212 Gr.

Erhalten: CO_2 = 0,4945 Gr ; H_2O = 0,06498 Gr.
entsprechend: C = 0,13486 Gr.; H = 0,00722 Gr.
in $^0/_0$ C = 63,61 $^0/_0$; H = 3,41 $^0/_0$,
berechnet: C = 63,92 $^0/_0$; H = 3,38 $^0/_0$.

Die Säure ist schwer löslich in Wasser (jedoch etwas in heissem), ebenso schwer löslich in Aether, Chloroform, Ligroin und Benzol. In letzterem löst sie sich beim Erhitzen etwas mehr auf. In Alkohol und in Essigsäure ist sie leicht löslich.

Salze der Chlornaphtoësäure.

Die Alkalisalze sind weisse, in Wasser lösliche krystallinische Verbindungen.

Das Baryumsalz stellt einen weissen krystallinischen Niederschlag dar, der in viel Wasser löslich ist.

Das Calciumsalz krystallisirt in schönen weissen Nadeln, die in Wasser etwas löslich sind.

Das Eisensalz bildet einen gelben, amorphen Niederschlag, der sich etwas in heissem Wasser löst.

Das Silbersalz stellt weisse, in Wasser unlösliche Nadeln dar.

Das Bleisalz ist ein flockiger Niederschlag, der in Wasser unlöslich ist.

Das Kupfersalz bildet einen grünlichen amorphen Niederschlag, der in Wasser unlöslich ist.

Versuche der Ueberführung der 1,4 Chlornaphtoësäure in Amidonaphtoësäure.

0,5 Gr. Chlornaphtoësäure wurde mit einem Ueberschuss von conc. Ammoniak im Einschlussrohr auf 170° erhitzt. Die Substanz veränderte sich dabei nicht. Ich erhitzte deshalb bei einem zweiten Versuch auf 210 bis 220°, wobei ebenfalls keine Umsetzung eintrat. Auch das Erhitzen eines Gemisches von Chlornaphtoësäure mit Ammoniumcarbonat auf 210—220° liess die genommene Substanz unverändert.

Aus Mangel an Material musste ich meine Untersuchung vorläufig unterbrechen, in der Hoffnung, sie in sehr naher Zukunft wieder aufnehmen zu können.